

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 188 800 A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

20.03.2002 Patentblatt 2002/12

(51) Int. Cl. 7: C09B 67/48, C09B 33/153

(21) Anmeldenummer: 01121135.6

(22) Anmeldetag: 04.09.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE TR

Benannte Erstreckungsstaaten:

AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 15.09.2000 DE 10045790

(71) Anmelder: Clariant GmbH  
65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:

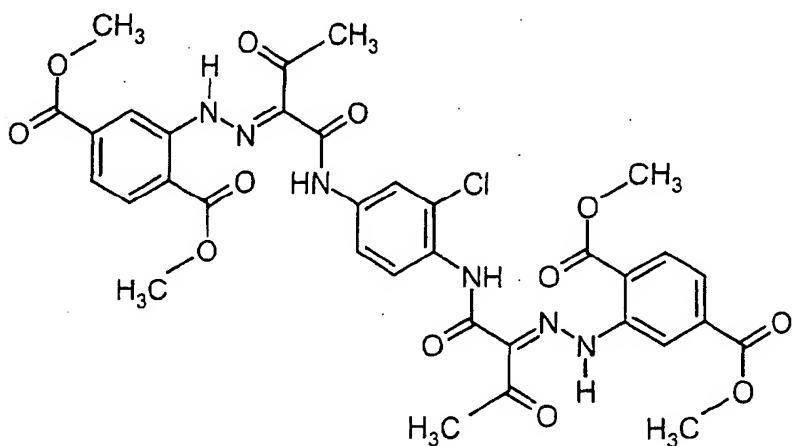
- Jung, Rüdiger, Dr.  
65779 Kelkheim (DE)
- Metz, Hans-Joachim, Dr.  
64285 Darmstadt (DE)

- Weber, Joachim, Dr.  
65929 Frankfurt am Main (DE)
- Schmidt, Martin U. Dr.  
65931 Frankfurt am Main (DE)
- Schupp, Olaf, Dr.  
65929 Frankfurt am Main (DE)
- Wacker, Andreas, Dr.  
68623 Lampertheim (DE)

(74) Vertreter: Hütter, Klaus, Dr. et al  
Clariant GmbH  
Patente, Marken, Lizenzen  
Am Unisys-Park 1  
65843 Sulzbach (DE)

(54) Neue kristalline Modifikationen eines gelben Disazo-Farbstoffs und Verfahren zu ihrer Herstellung

(57) Die Erfindung betrifft sechs neue Kristallmodifikationen,  $\alpha$  (alpha),  $\beta$  (beta),  $\gamma$  (gamma),  $\delta$  (delta),  $\zeta$  (zeta) und  $\eta$  (eta), des Disazo-Farbstoffs der Formel I,



(I)

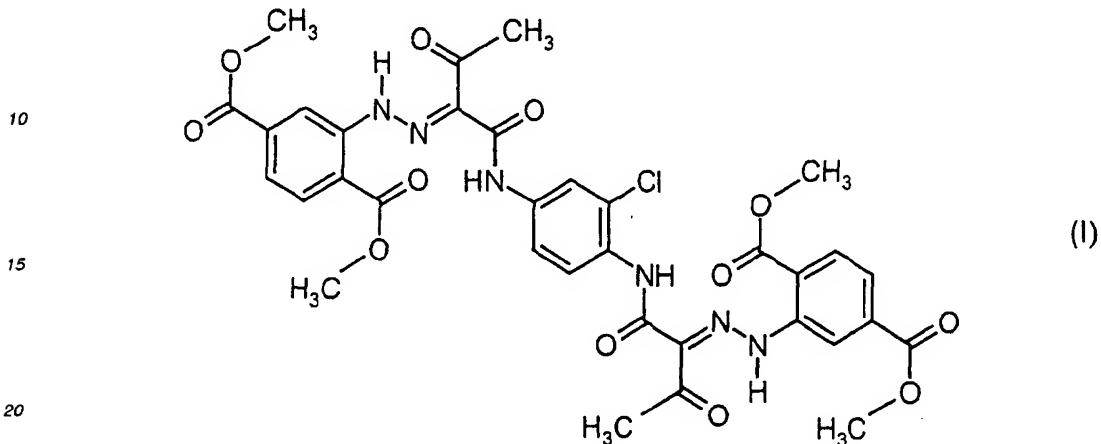
gekennzeichnet durch ihre charakteristischen Reflexe im Röntgenbeugungsspektrum. Die Herstellung der neuen Kristallmodifikationen erfolgt durch Behandlung in organischen Lösemitteln.

EP 1 188 800 A1

## Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue kristalline Modifikationen (alpha, beta, gamma, delta, zeta und eta) eines gelben Disazo-Farbstoffs mit der chemischen Struktur (I), ihre Herstellung und Verwendung als Pigment.

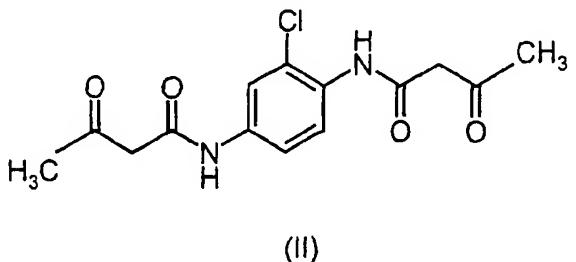
5



[0002] Die meisten organischen Pigmente existieren in mehreren verschiedenen Kristallmodifikationen, auch "polymorphe Formen" genannt. Kristallmodifikationen haben dieselbe chemische Zusammensetzung, aber eine unterschiedliche Anordnung der Bausteine (Moleküle) im Kristall. Die Kristallstruktur bestimmt die chemischen und physikalischen Eigenschaften, daher unterscheiden sich die einzelnen Kristallmodifikationen oftmals in der Rheologie, der Farbe und anderen coloristischen Eigenschaften. Die unterschiedlichen Kristallmodifikationen können durch Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert werden.

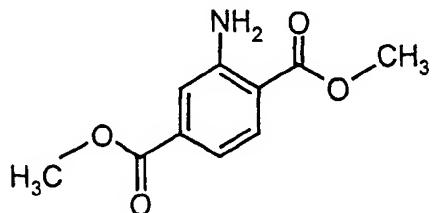
[0003] Die Verbindung der Formel (I) entsteht durch Kuppeln von einem Äquivalent 2-Chlor-N,N'-1,4-diacetessigphenyldiamin (II) mit zwei Äquivalenten diazotierter Aminoterephthalsäuredimethylester (III) und ist in der DE-A-2 058 849 beschrieben.

35



40

45



(III)

55

[0004] Die CS-A-266 632 beschreibt die Behandlung von amorphen N,N'-1,4-Diacetessigphenyldiaminazopigmenten in C<sub>1-3</sub>-Alkoholen oder in Wasser bei erhöhten Drücken bis zu 6 bar und 100-150°C. Die Verbindung der Formel (I) wird in den dortigen Beispielen nicht erwähnt.

[0005] Nach dem in der DE-A-2 058 849 beschriebenen Verfahren wird die Verbindung der Formel (I) als amorphes Produkt erhalten, dem durch Röntgenpulverdiffraktometrie keine Kristallphase zugeordnet werden kann. Amorphes Rohpigment, das nach der DE-A-2 058 849 erhalten wird, besitzt einen trüben rotstichig-gelben Farbton, ungenügende Farbstärke, schlechte rheologische Eigenschaften sowie ungenügende Lösemittel-, Licht- und Wetterbeständigkeit und ist in dieser Form anwendungstechnisch ohne Interesse.

[0006] Unterzieht man das Pigment der Formel (I) einer Lösemittelbehandlung nach dem in CS-A-266 632 beschriebenen Verfahren, so erhält man ein immer noch weitgehend amorphes Produkt, dem keine Kristallmodifikation zugeordnet werden kann und das sich deutlich von den nachstehend beschriebenen erfundungsgemäßen Phasen unterscheidet. Auch Farbton und Eigenschaften des so behandelten Pigmentes bleiben nahezu unverändert und machen das Produkt aus anwendungstechnischer Sicht uninteressant.

[0007] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, die Verbindung der Formel (I) in eine anwendungstechnisch brauchbare Form zu überführen.

[0008] Es wurde überraschenderweise gefunden, dass sich durch Behandlung in bestimmten organischen Lösemitteln insgesamt sechs definierte, reine Kristallphasen von (I) erzeugen lassen. Die Modifikationen werden mit  $\alpha$  (alpha),  $\beta$  (beta),  $\gamma$  (gamma),  $\delta$  (delta),  $\zeta$  (zeta) und  $\eta$  (eta) bezeichnet. Sie zeichnen sich durch folgende charakteristische Linien im Röntgenpulverdiagramm aus (Cu-K $\alpha$ -Strahlung, doppelte Beugungswinkel 2 $\Theta$ -Werte in Grad, Netzebenenabstände  $d$  in  $\text{\AA}^{-1}$ ):

	<u><math>\alpha</math>:</u>	2 $\Theta$	$d$	relative Intensität
20		6.1	14.6	100
		8.2	10.8	34
		9.0	9.9	13
		14.1	6.3	15
		15.2	5.8	6
		15.8	5.6	12
25		17.0	5.2	6
		22.1	4.0	8
		23.6	3.8	8
		24.0	3.7	15
		24.8	3.6	8
		25.3	3.5	52
30		26.1	3.4	29
		27.3	3.3	40
		28.8	3.1	17
	<u><math>\beta</math>:</u>	2 $\Theta$	$d$	relative Intensität
		9.0	21.6	44
		10.6	8.3	7
35		15.1	5.8	8
		16.0	5.5	6
		16.5	5.4	9
		19.5	4.5	8
		22.1	4.0	11
		26.9	3.3	100
40		27.7	3.2	17
	<u><math>\gamma</math></u>	2 $\Theta$	$d$	relative Intensität
		5.9	14.9	98
		8.0	11.1	25
		8.7	10.1	9
		9.6	9.2	9
45		11.8	7.5	11
	<u><math>\delta</math></u>	2 $\Theta$	$d$	relative Intensität
		5.9	14.9	98
		8.0	11.1	25
		8.7	10.1	9
		9.6	9.2	9
50		11.8	7.5	11
	<u><math>\zeta</math></u>	2 $\Theta$	$d$	relative Intensität
		5.9	14.9	98
		8.0	11.1	25
		8.7	10.1	9
		9.6	9.2	9
55		11.8	7.5	11
	<u><math>\eta</math></u>	2 $\Theta$	$d$	relative Intensität
		5.9	14.9	98
		8.0	11.1	25
		8.7	10.1	9
		9.6	9.2	9

## EP 1 188 800 A1

(fortgesetzt)

<u><math>\gamma</math></u>	2 $\Theta$	d	relative Intensität
5	13.8	6.4	14
	14.9	5.9	7
	15.5	5.7	13
	16.6	5.3	11
	17.6	5.0	8
	18.3	4.9	7
10	22.8	3.9	9
	24.1	3.7	17
	24.4	3.6	24
	25.5	3.5	100
	26.1	3.4	17
	26.4	3.4	30
15	27.2	3.3	32
	27.4	3.2	47
	29.0	3.1	20
<u><math>\delta</math></u>	2 $\Theta$	d	relative Intensität
25	5.8	15.2	63
	7.9	11.2	12
	9.4	9.4	6
	11.6	7.6	16
	13.4	6.6	6
	15.1	5.9	9
30	16.4	5.4	9
	17.2	5.2	8
	18.0	4.9	8
	23.2	3.8	5
	23.4	3.8	5
	23.7	3.8	7
35	24.3	3.7	17
	24.6	3.6	13
	25.5	3.5	100
	25.8	3.4	21
	26.4	3.4	22
	26.9	3.3	22
40	27.3	3.3	41
	28.6	3.1	7
	28.8	3.1	11
<u><math>\zeta</math></u>	2 $\Theta$	d	relative Intensität
50	7.0	12.6	7
	8.9	9.9	23
	11.2	7.9	10
	11.9	7.4	48
	13.2	6.7	6
	14.0	6.3	7
55	15.1	5.9	26
	17.2	5.1	37

(fortgesetzt)

	$\zeta$	2 $\Theta$	d	relative Intensität
5		18.0	4.9	14
		18.2	4.9	27
		21.5	4.1	33
		21.8	4.1	27
		22.6	3.9	13
10		23.9	3.7	100
		24.7	3.6	13
		25.2	3.5	17
		25.9	3.4	7
		26.9	3.3	76
15		27.1	3.3	92
		27.8	3.2	7
		29.9	3.0	6
		31.1	2.9	7
		31.7	2.8	9
20		32.3	2.8	7
		33.0	2.7	8
25	$\eta$	2 $\Theta$	d	relative Intensität
		9.0	9.9	60
		11.5	7.7	6
		14.1	6.3	6
		16.0	5.5	23
30		20.1	4.4	7
		21.5	4.1	16
		26.8	3.3	100
		27.5	3.2	7
		27.9	3.2	12
35				

[0009] Alle Linienlagen sind mit einer Ungenauigkeit von  $\pm 0,2^\circ$  behaftet.

[0010] Im festen Zustand kann die Verbindung der Formel (I) auch in einer anderen tautomeren und/oder cis/trans-isomeren Form vorliegen.

40 [0011] Alle Modifikationen unterscheiden sich in ihren Röntgenbeugungsdiagrammen und hinsichtlich ihrer Eigenschaften von den Produkten, die nach den bekannten Verfahren aus DE-A-2 058 849 oder CS-A- 266 632 erhalten werden. Die neuen Modifikationen sind schwerlöslich, farbstark und zeichnen sich durch gute Echtheiten und brillante gelbe Färbungen aus.

[0012] Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung kristalliner Modifikationen eines Disazo-Farbstoffs der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass man auf eine Verbindung der Formel (I) oder ein Tautomer, ein cis/trans-Isomer oder ein tautomeres cis/trans-Isomer der Verbindung der Formel (I) ein oder mehrere Lösemittel aus der Gruppe Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkohol, 1,2-Dichlorbenzol, Pyridin, Nitrobenzol oder Kombinationen dieser Lösemittel mit Wasser, wobei der Wassergehalt 0 bis 90 Gew.-% betragen kann, bei einer Temperatur von mindestens 100°C einwirken lässt, im folgenden "Lösemittelbehandlung" genannt.

45 [0013] Um eine erfindungsgemäße kristalline Phase der Verbindung der Formel (I) zu erhalten, kann amorphes Rohpigment, eine andere der besagten kristallinen Modifikationen oder ein Gemisch mehrerer kristalliner Modifikationen eingesetzt werden. Die Verbindung der Formel (I) kann dabei z.B. als Trockenpigment, Presskuchen oder in Form einer wässrigen Suspension vorliegen.

50 [0014] Die Lösemittelbehandlung erfolgt bevorzugt bei 135 bis 250°C, besonders bevorzugt bei 150 bis 200°C. Die Dauer der Lösemittelbehandlung beträgt zweckmäßigerweise 1 Minute bis 24 Stunden, vorzugsweise 5 Minuten bis 10 Stunden, insbesondere 10 min bis 5 Stunden. Vor der Isolierung des Pigments wird zweckmäßigerweise auf Raumtemperatur abgekühlt.

[0015] Die gelbe  $\alpha$ -Modifikation erhält man beispielsweise, wenn man Pigment der Formel (I) in der  $\beta$ -Modifikation bei 110 bis 130°C in Pyridin löst und durch Abkühlen wieder ausfällt.

[0016] Die  $\beta$ -Modifikation entsteht beispielsweise, wenn man Rohpigment der Formel (I) in Dimethylformamid (DMF), N-Methylpyrrolidon (NMP) oder einer Mischung aus DMF oder NMP mit Wasser auf 135 bis 160°C erhitzt. Das erhaltene 5 kristalline, grünstichig gelbe Pigment besitzt einen brillanten Farbton, hohe Deckkraft und Farbstärke, sehr gute Lösemittelbeständigkeit und exzellente Licht- und Wetterechtheit.

[0017] Die gelbe  $\gamma$ -Modifikation erhält man beispielsweise, wenn man ein Pigment der Formel (I) in der  $\beta$ -Modifikation bei 170 bis 190°C in o-Dichlorbenzol löst und durch Abkühlen wieder ausfällt.

[0018] Die gelbe  $\delta$ -Modifikation erhält man beispielsweise, wenn man Pigment der Formel (I) in der  $\beta$ -Phase bei 180 10 bis 200°C in Dimethylsulfoxid löst und durch Abkühlen langsam kristallisieren lässt. Die  $\delta$ -Modifikation entsteht auch, wenn als Lösemittel Nitrobenzol bei 140 bis 210°C statt Dimethylsulfoxid verwendet wird.

[0019] Die  $\zeta$ -Modifikation erhält man beispielsweise, wenn man Pigment der Formel (I) in Form der  $\beta$ -Phase bei 135 bis 160°C in Dimethylformamid löst und die Lösung nach dem Abkühlen auf unter 50°C mit Methanol überschichtet. Dabei kristallisiert gelbes Pigment in der  $\zeta$ -Modifikation.

[0020] Die  $\eta$ -Modifikation erhält man beispielsweise, wenn man amorphes Rohpigment der Formel (I) in o-Dichlorbenzol auf 170 bis 190°C erhitzt, ohne es vollständig zu lösen und anschließend wieder abkühlt. Das Pigment besitzt 15 einen brillanten grünstichig gelben Farbton, eine hohe Deckkraft und Farbstärke, sowie sehr gute Lösemittel-, Licht- und Wetterechtheit.

[0021] In Abhängigkeit von der Reinheit der Edukte, den Konzentrationen, den angewandten Temperaturen und 20 Temperaturverläufen, einer eventuellen Nachbehandlung, dem Druck, der Anwesenheit von Verunreinigungen oder Additiven und der Gegenwart von Impfkristallen können die Kristallmodifikationen in reiner Form oder eine Mischung der verschiedenen Modifikationen entstehen.

[0022] Eine reine oder überwiegend reine Modifikation entsteht bevorzugt, wenn man von einer Lösung ausgeht, in 25 der bereits Impfkristalle oder Kristallkeime der gewünschten Modifikation vorhanden sind, und wenn man diese Lösung so langsam abkühlt bzw. ein zweites Lösemittel so langsam zugibt, dass die Übersättigung in einem Bereich gehalten wird, in dem die Kristallwachstumsgeschwindigkeit relativ hoch, die Kristallkeimbildungsgeschwindigkeit jedoch relativ gering ist, so dass die vorhandenen Kristallkeime unter Beibehaltung der Modifikation wachsen. Der Einsatz eines 30 mechanischen Rührers kann von Vorteil sein, da er vorhandene Kristalle der gewünschten Modifikation in viele kleinere Bruchstücke zerschlägt, die dann wieder als Kristallkeime für die gewünschte Modifikation dienen (sogenannte Sekundärnukleation).

Wenn die Übersättigung höher ist, z.B. weil die Lösung schneller abgekühlt wird oder ein zweites Lösemittel schneller zugegeben wird, ist die Kristallkeimbildungsgeschwindigkeit viel höher, so dass spontan viele Kristallkeime verschiedener Modifikationen entstehen können; dabei erhält man vorzugsweise Mischungen verschiedener Modifikationen.

[0023] Gegenstand der Erfindung ist auch eine Mischung des Disazofarbmittels der Formel (I), die mindestens 10 35 %, vorzugsweise mindestens 25 %, insbesondere mindestens 50 %, besonders bevorzugt mindestens 75 %, ganz besonders bevorzugt mindestens 90% der  $\alpha$ -Modifikation, der  $\beta$ -Modifikation, der  $\gamma$ -Modifikation, der  $\delta$ -Modifikation, der  $\zeta$ -Modifikation, der  $\eta$ -Modifikation oder einer Mischung aus zwei, drei, vier, fünf oder sechs dieser Modifikationen enthält.

[0024] Zur Erleichterung der Herstellung der gewünschten Modifikation, zur Stabilisierung der gewünschten Modifikation, zur Verbesserung der coloristischen Eigenschaften und zur Erzielung bestimmter coloristischer Effekte können 40 an beliebigen Stellen des Verfahrens Pigmentdispergatoren, oberflächenaktive Mittel, Entschäumer, Extender oder andere Zuschlagstoffe zugesetzt werden. Es können auch Mischungen dieser Zusatzstoffe verwendet werden. Die Zugabe der Zusatzstoffe kann auf einmal oder in mehreren Portionen erfolgen. Die Zusatzstoffe können an jedem Punkt der Synthese oder der verschiedenen Nachbehandlungen (Erwärmen mit einem Lösemittel, Umkristallisieren, 45 Mahlen, Kneten), oder nach den Nachbehandlungen zugegeben werden. Der am besten geeignete Zeitpunkt muss zuvor durch orientierende Versuche ermittelt werden.

[0025] Je nach gewünschtem Anwendungsbereich kann es sinnvoll sein, das erhaltene Pigment einer mechanischen Feinverteilung zu unterwerfen. Die Feinverteilung kann durch Nass- oder Trockenmahlung erfolgen.

[0026] Pigmente der Formel (I) in den erfindungsgemäßen  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -,  $\zeta$ - oder  $\eta$ -Modifikationen eignen sich zum 50 Pigmentieren von Lacken und Kunststoffen, zur Herstellung von Druckfarben und wässrigen oder lösemittelhaltigen Pigmentpräparationen und zur Saatguteinfärbung.

Pigmente der Formel (I) in der  $\beta$ - oder  $\eta$ -Modifikation verfügen über eine hohe Farbstärke, eine außergewöhnlich gute Licht- und Wetterbeständigkeit und zeichnen sich durch brillante grünstichig-gelbe Färbungen aus. Sie sind daher 55 besonders zum Einfärben von Lacken geeignet.

[0027] Die erfindungsgemäßen Modifikationen des Pigments der Formel (I) sind geeignet als Farbmittel in elektrophotographischen Tonern und Entwicklern, wie z.B. Ein- oder Zweikomponentenpulvertonern (auch Ein- oder Zweikomponenten-Entwickler genannt), Magnettoner, Flüssigtoner, Latextoner, Polymerisationstoner sowie Spezialtoner.

[0028] Typische Tonerbindemittel sind Polymerisations-, Polyadditions- und Polykondensationsharze, wie Styrol-, 6

Styrolacrylat-, Styrolbutadien-, Acrylat-, Polyester-, Phenol-Epoxidharze, Polysulfone, Polyurethane, einzeln oder in Kombination, sowie Polyethylen und Polypropylen, die noch weitere Inhaltsstoffe, wie Ladungssteuermittel, Wachse oder Fließhilfsmittel, enthalten können oder im Nachhinein mit diesen Zusätzen modifiziert werden.

5 [0029] Des Weiteren sind die erfindungsgemäßen Modifikationen geeignet als Farbmittel in Pulver und Pulverlacken, insbesondere in triboelektrisch oder elektrokinetisch versprühbaren Pulverlacken, die zur Oberflächenbeschichtung von Gegenständen aus beispielsweise Metall, Holz, Kunststoff, Glas, Keramik, Beton, Textilmaterial, Papier oder Kautschuk zur Anwendung kommen.

10 [0030] Als Pulverlackharze werden typischerweise Epoxidharze, carboxyl- und hydroxylgruppenhaltige Polyesterharze, Polyurethan- und Acrylharze zusammen mit üblichen Härtern eingesetzt. Auch Kombinationen von Harzen finden Verwendung. So werden beispielsweise häufig Epoxidharze in Kombination mit carboxyl- und hydroxylgruppenhaltigen Polyesterharzen eingesetzt. Typische Härterkomponenten (in Abhängigkeit vom Harzsystem) sind beispielsweise Säureanhydride, Imidazole sowie Dicyandiamid und deren Abkömmlinge, verkappte Isocyanate, Bisacylurethane, Phenol- und Melaminharze, Triglycidylisocyanurate, Oxazoline und Dicarbonsäuren.

15 [0031] Außerdem sind die erfindungsgemäßen Modifikationen als Farbmittel in Tinten, vorzugsweise Ink-Jet Tinten, wie z.B. auf wässriger oder nichtwässriger Basis, Mikroemulsionstinten sowie in solchen Tinten, die nach dem hot-melt-Verfahren arbeiten, geeignet.

20 [0032] Ink-Jet-Tinten enthalten im allgemeinen insgesamt 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, (trocken gerechnet) einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Modifikationen.

Mikroemulsionstinten basieren auf organischen Lösemitteln, Wasser und ggf. einer zusätzlichen hydrotropen Substanz (Grenzflächenvermittler). Mikroemulsionstinten enthalten 0,5 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1,5 bis 8 Gew.-%, einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Modifikationen, 5 bis 99 Gew.-% Wasser und 0,5 bis 94,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindung.

25 [0033] "Solvent based" Ink-Jet-Tinten enthalten vorzugsweise 0,5 bis 15 Gew.-% einer oder mehrerer erfindungsgemäßer Modifikationen, 85 bis 99,5 Gew.-% organisches Lösungsmittel und/oder hydrotrope Verbindungen.

30 [0034] Hot-Melt-Tinten basieren meist auf Wachsen, Fettsäuren, Fettalkoholen oder Sulfonamiden, die bei Raumtemperatur fest sind und bei Erwärmung flüssig werden, wobei der bevorzugte Schmelzbereich zwischen ca. 60°C und ca. 140°C liegt. Hot-Melt Ink-Jet-Tinten bestehen z.B. im wesentlichen aus 20 bis 90 Gew.-% Wachs und 1 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer der erfindungsgemäßen Modifikationen. Weiterhin können 0 bis 20 Gew.-% eines zusätzlichen Polymers (als "Farbstofflöser"), 0 bis 5 Gew.-% Dispergierhilfsmittel, 0 bis 20 Gew.-% Viskositätsveränderer, 0 bis 20 Gew.-% Plastifizierer, 0 bis 10 Gew.-% Klebrigkeitszusatz, 0 bis 10 Gew.-% Transparenzstabilisator (verhindert z.B.

35 [0035] Kristallisation der Wachse) sowie 0 bis 2 Gew.-% Antioxidans enthalten sein. Typische Zusatzstoffe und Hilfsmittel sind z.B. in US-PS 5,560,760 beschrieben.

40 [0036] Außerdem sind die erfindungsgemäßen Modifikationen auch geeignet als Farbmittel für Farbfilter, sowohl für die additive wie für die subtraktive Farberzeugung, sowie zur Einfärbung von Saatgut.

45 [0037] In den folgenden Beispielen sind Teile und Prozentangaben auf das Gewicht bezogen. Die Bestimmung der Kristallmodifikation der erhaltenen Produkte erfolgt durch Röntgenpulverdiffraktometrie.

Beispiele:

40 Vergleichsbeispiel 1: Synthese von Rohpigment

45 [0038] Aminoterephthalsäuredimethylester wird nach dem Verfahren analog DE-A-2 058 849, Beispiel 54 diazotiert und mit 2-Chlor-1,4-N,N'-diacetessigphenylendiamin gekuppelt. Man erhält ein rötlich gelbes amorphes Rohpigment der chemischen Struktur (I), dem keine Kristallmodifikation zugeordnet werden kann.

Vergleichsbeispiel 2: Finish nach CS-A-266 632

50 [0039] Amorphes Rohpigment der Formel (I) aus Vergleichsbeispiel 1 wird in Ethanol suspendiert, im Autoklaven auf 130°C erhitzt und für 8 Stunden gerührt. Nach dem Abkühlen wird das Produkt abfiltriert und gewaschen. Man erhält ein weitgehend amorphes rötlich gelbes Pigment der chemischen Struktur (I), dem keine Kristallmodifikation zugeordnet werden kann.

55 Beispiel 1: Herstellung der  $\beta$ -Modifikation

55 [0040] Amorphes Pigment der Formel (I) wird als wässriger Presskuchen in Dimethylformamid suspendiert, Wasser bis zur Sumpftemperatur von 140°C abdestilliert und 30 min gerührt. Nach dem Abkühlen wird filtriert und gewaschen. Man erhält ein kristallines grünstichig gelbes Pigment der chemischen Struktur (I) in der  $\beta$ -Modifikation.

Beispiel 2: Herstellung der  $\beta$ -Modifikation

5 [0041] Amorphes Pigment der Formel (I) wird in N-Methylpyrrolidon suspendiert und 3 Stunden bei 150°C gerührt, abgekühlt, filtriert und gewaschen. Man erhält ein kristallines grünstichig gelbes Pigment der chemischen Struktur (I) in der  $\beta$ -Modifikation.

Beispiel 3: Herstellung der  $\alpha$ -Modifikation

10 [0042] Ein Pigment der Formel (I) in der  $\beta$ -Modifikation wird bei 120°C in siedendem Pyridin gelöst und durch Abkühlen der Lösung langsam wieder ausgefällt. Nach Filtration und Waschen erhält man ein kristallines gelbes Pigment der chemischen Struktur (I) in der  $\alpha$ -Modifikation.

Beispiel 4: Herstellung der  $\gamma$ -Modifikation

15 [0043] Pigment der Formel (I) in der  $\beta$ -Modifikation wird bei 180°C in siedendem o-Dichlorbenzol gelöst und durch Abkühlen der Lösung langsam wieder ausgefällt. Nach Filtration und Waschen erhält man ein kristallines gelbes Pigment der chemischen Struktur (I) in der  $\gamma$ -Modifikation.

20 Beispiel 5: Herstellung der  $\delta$ -Modifikation

[0044] Pigment der Formel (I) in der  $\beta$ -Modifikation wird in siedendem Dimethylsulfoxid bei 190°C gelöst. Beim Abkühlen kristallisiert ein Feststoff aus, der abfiltriert und getrocknet wird. Man erhält ein kristallines gelbes Pigment der chemischen Struktur (I) in der  $\delta$ -Modifikation.

25 Beispiel 6: Herstellung der  $\delta$ -Modifikation

[0045] Pigment der Formel (I) in der  $\beta$ -Modifikation wird bei 155°C in Nitrobenzol gelöst und durch langsames Abkühlen wieder ausgefällt. Nach Filtration und Waschen erhält man ein kristallines gelbes Pigment der chemischen Struktur (I) in der  $\delta$ -Modifikation.

30 Beispiel 7: Herstellung der  $\zeta$ -Modifikation

[0046] Pigment der Formel (I) in der  $\beta$ -Modifikation wird bei 155°C in siedendem Dimethylformamid gelöst und nach dem Abkühlen mit der fünfachen Menge Methanol überschichtet. Dabei kristallisiert ein gelber Feststoff aus, der isoliert wird. Man erhält ein kristallines gelbes Pigment der chemischen Struktur (I) in der  $\zeta$ -Modifikation.

Beispiel 8: Herstellung der  $\eta$ -Modifikation

40 [0047] Amorphes Pigment der Formel (I) wird in 1,2-Dichlorbenzol suspendiert und 3 Stunden bei 170°C gerührt. Anschließend wird abgekühlt, filtriert und gewaschen. Man erhält ein kristallines gelbes Pigment der chemischen Struktur (I) in der  $\eta$ -Modifikation.

## Anwendungsbeispiele:

45 [0048] 5 Teile des Pigments aus Beispiel 1 werden in 95 Teile eines aromatenhaltigen Alkydmelaminharzlackes dispergiert.

[0049] Man erhält Ausfärbungen mit einem brillanten, grünstichig-gelben Farbton sowie einer hohen Farbstärke und sehr guter Deckkraft. Im Vergleich dazu sind die Lacke, die mit Pigmenten aus den Vergleichsbeispielen 1 und 2 hergestellt wurden, deutlich röter und trüber im Farbton. Außerdem ist deren Deckkraft gering, sie sind nur schwer dispergierbar und die rheologischen Eigenschaften der Lacke sind schlecht. Aus anwendungstechnischer Sicht sind diese Pigmente den erfindungsgemäßen Modifikationen deutlich unterlegen.

## Patentansprüche

55 1. Verfahren zur Herstellung kristalliner Modifikationen eines Disazo-Farbstoffs der Formel (I), dadurch gekennzeichnet, dass man auf eine Verbindung der Formel (I) oder ein Tautomer, ein cis/trans-Isomer oder ein tautomerisches cis/trans-Isomer der Verbindung der Formel (I) ein oder mehrere Lösemittel aus der Gruppe Dimethylformamid,

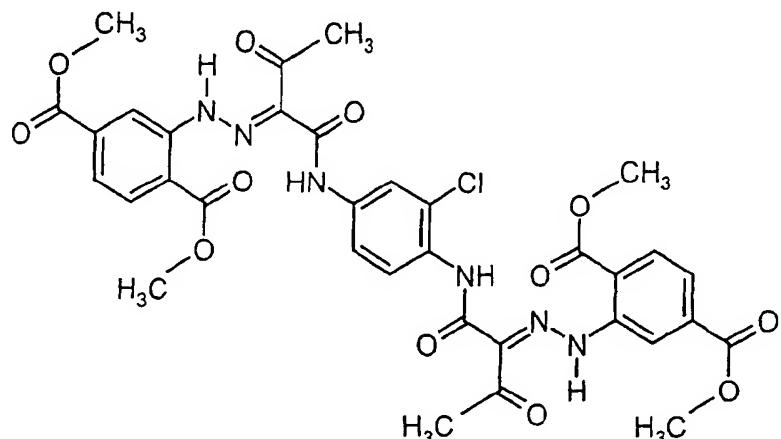
N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid, C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>-Alkohol, 1,2-Dichlorbenzol, Pyridin, Nitrobenzol oder eine Kombination dieser Lösemittel mit Wasser, wobei der Wassergehalt 0 bis 90 Gew.-% betragen kann, bei einer Temperatur von mindestens 100°C einwirken lässt.

5

10

15

20



(I)

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Lösemittel bei einer Temperatur von 135 bis 250°C, bevorzugt bei 150 bis 200°C, einwirken lässt.

25 3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** man das Lösemittel für 1 Minute bis 24 Stunden, vorzugsweise 5 Minuten bis 10 Stunden, insbesondere 10 min bis 5 Stunden einwirken lässt.

30 4. Ein gelbes Disazo-Farbstoff der Formel (I), **dadurch gekennzeichnet, dass** dessen Röntgenpulverdiagramm folgende charakteristischen Reflexe aufweist (Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung, 2θ-Werte in Grad, d-Werte in Å<sup>-1</sup>):

	α-Modifikation:	2θ	d	relative Intensität
35		6.1	14.6	100
		8.2	10.8	34
		9.0	9.9	13
		14.1	6.3	15
		15.2	5.8	6
40		15.8	5.6	12
		17.0	5.2	6
		22.1	4.0	8
		23.6	3.8	8
45		24.0	3.7	15
		24.8	3.6	8
		25.3	3.5	52
		26.1	3.4	29
50		27.3	3.3	40
		28.8	3.1	17
	oder			
β-Modifikation:	2θ	d	relative Intensität	
55		9.0	21.6	44
		10.6	8.3	7
		15.1	5.8	8
		16.0	5.5	6
		16.5	5.4	9

(fortgesetzt)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

$\alpha$ -Modifikation:	$2\Theta$	d	relative Intensität
$\beta$ -Modifikation:	$2\Theta$	d	relative Intensität
oder	19.5	4.5	8
	22.1	4.0	11
	26.9	3.3	100
	27.7	3.2	17
$\gamma$ -Modifikation:	$2\Theta$	d	relative Intensität
oder	5.9	14.9	98
	8.0	11.1	25
	8.7	10.1	9
	9.6	9.2	9
	11.8	7.5	11
	13.8	6.4	14
	14.9	5.9	7
	15.5	5.7	13
	16.6	5.3	11
	17.6	5.0	8
	18.3	4.9	7
	22.8	3.9	9
	24.1	3.7	17
	24.4	3.6	24
	25.5	3.5	100
oder	26.1	3.4	17
	26.4	3.4	30
	27.2	3.3	32
	27.4	3.2	47
	29.0	3.1	20
$\delta$ -Modifikation:	$2\Theta$	d	relative Intensität
oder	5.8	15.2	63
	7.9	11.2	12
	9.4	9.4	6
	11.6	7.6	16
	13.4	6.6	6
	15.1	5.9	9
	16.4	5.4	9
	17.2	5.2	8
	18.0	4.9	8
	23.2	3.8	5
	23.4	3.8	5
	23.7	3.8	7
	24.3	3.7	17
	24.6	3.6	13
	25.5	3.5	100
oder	25.8	3.4	21
	26.4	3.4	22
	26.9	3.3	22
	27.3	3.3	41

(fortgesetzt)

$\delta$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
oder	28.6	3.1	7
	28.8	3.1	11
$\zeta$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
10	7.0	12.6	7
	8.9	9.9	23
	11.2	7.9	10
	11.9	7.4	48
	13.2	6.7	6
	14.0	6.3	7
	15.1	5.9	26
	17.2	5.1	37
	18.0	4.9	14
	18.2	4.9	27
15	21.5	4.1	33
	21.8	4.1	27
	22.6	3.9	13
	23.9	3.7	100
	24.7	3.6	13
	25.2	3.5	17
	25.9	3.4	7
	26.9	3.3	76
	27.1	3.3	92
	27.8	3.2	7
20	29.9	3.0	6
	31.1	2.9	7
	31.7	2.8	9
	32.3	2.8	7
	33.0	2.7	8
	oder		
$\eta$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
25	9.0	9.9	60
	11.5	7.7	6
	14.1	6.3	6
	16.0	5.5	23
	20.1	4.4	7
	21.5	4.1	16
	26.8	3.3	100
	27.5	3.2	7
30	27.9	3.2	12
	oder		
$\alpha$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
35	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
40	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\beta$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
45	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
50	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\gamma$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
55	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
60	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\zeta$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
65	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
70	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\delta$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
75	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
80	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\eta$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
85	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
90	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\alpha$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
95	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
100	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\beta$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
105	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
110	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\gamma$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
115	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
120	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\zeta$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
125	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
130	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\delta$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
135	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
140	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\eta$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
145	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
150	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\alpha$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
155	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
160	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\beta$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
165	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
170	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\gamma$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
175	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
180	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\zeta$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
185	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
190	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\delta$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
195	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
200	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\eta$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
205	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
210	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\alpha$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
215	10.0	10.0	100
	11.5	8.9	10
	13.0	7.7	10
	14.5	6.3	10
	16.0	5.5	10
	20.1	4.4	10
	21.5	4.1	10
	26.8	3.3	100
220	27.5	3.2	10
	27.9	3.2	10
	oder		
$\beta$ -Modifikation:	2 $\Theta$	d	relative Intensität
225	10.0	10.0	100



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE					
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl7)		
D,A	DE 20 58 849 A (SANDOZ SA ) 9. Juni 1971 (1971-06-09) * Beispiele *	1-6	C09B67/48 C09B33/153		
A	CH 681 154 A (SANDOZ AG) 29. Januar 1993 (1993-01-29) * das ganze Dokument *	1-6			
P,A	GB 2 356 866 A (ILFORD IMAGING UK LTD) 6. Juni 2001 (2001-06-06) * Seite 5, Absatz 3 – Seite 7, Absatz 4; Ansprüche *	1-6			
A	GB 1 076 635 A (CIBA LTD) 19. Juli 1967 (1967-07-19) * das ganze Dokument *	1-6			
A	DE 35 01 199 A (SANDOZ AG) 1. August 1985 (1985-08-01) * das ganze Dokument *	1,6			
			RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int.Cl7)		
			C09B		
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt					
Recherchenbericht	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer			
DEN HAAG	1. November 2001	Ketterer, M			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE					
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet	T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze				
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie	E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldeatum veröffentlicht worden ist				
A : technologischer Hintergrund	D : in der Anmeldung angeführtes Dokument				
O : nichtschriftliche Offenbarung	I : aus anderen Gründen angeführtes Dokument				
P : Zwischenliteratur	& Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument				

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT  
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 1135

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am  
Diese Angaben dienen nur zur Unterreichung und erfolgen ohne Gewähr.

01-11-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 2058849	A	09-06-1971	CH BE CA DE ES FR GB HK JP NL SE US ZA SU	543570 A 759771 A1 918647 A1 2058849 A1 386101 A1 2070241 A5 1328861 A 74776 A 48013692 B 7017636 A , B, 370949 B 3997521 A 7008180 A 427521 A3	31-10-1973 17-05-1971 09-01-1973 09-06-1971 16-12-1973 10-09-1971 05-09-1973 10-12-1976 28-04-1973 07-06-1971 04-11-1974 14-12-1976 26-07-1972 05-05-1974
CH 681154	A	29-01-1993	CH DE FR GB HK IT JP JP US	681154 A5 4039590 A1 2656324 A1 2239254 A , B 70995 A 1242189 B 2927559 B2 6228448 A 5616778 A	29-01-1993 27-06-1991 28-06-1991 26-06-1991 19-05-1995 16-02-1994 28-07-1999 16-08-1994 01-04-1997
GB 2356866	A	06-06-2001	KEINE		
GB 1076635	A	19-07-1967	CH BE CH DE FR NL	452750 A 675570 A 452751 A 1544459 A1 1465350 A 6600944 A	15-03-1968 25-07-1966 15-03-1968 09-04-1970 22-03-1967 27-07-1966
DE 3501199	A	01-08-1985	DE CH FR GB HK IT JP SG US	3501199 A1 663216 A5 2558843 A1 2153379 A , B 52490 A 1199936 B 60166346 A 34890 G 5030247 A	01-08-1985 30-11-1987 02-08-1985 21-08-1985 20-07-1990 05-01-1989 29-08-1985 13-07-1990 09-07-1991

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82